



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10081752 A**(43) Date of publication of application: **31.03.98**

(51) Int. Cl. **C08G 77/26**
C08L 83/08
C09D183/08
C09D183/08

(21) Application number: **09087521**(22) Date of filing: **21.03.97**(30) Priority: **18.07.96 JP 08207871**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **MATSUMURA KAZUYUKI**
KAMEI MASANAO
ASAI MITSUO
YAMATANI MASAOKI
YAGIHASHI FUJIO

(54) **BINDER COMPOSITION AND WATER-BASED COATING AGENT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having high storage stability, stable even in alkaline state, capable of imparting with various properties such as water-resistance, heat-resistance and weatherability and useful as a coating agent.

SOLUTION: This composition is produced by hydrolyzing 100 pts.wt. of (A) a hydrolyzable silane having an

N-containing organic group and expressed by the formula $YR^{1m}SiR^{23-m}$ (R^1 is a 1-8C substituted or unsubstituted hydrocarbon group; R^2 is a 1-4C alkoxy or acyloxy group; Y is an N-containing organic group; (m) is 0 or 1) or its partial hydrolyzate and 5-200 pts.wt. of (B) a hydrolyzable silane expressed by the formula $R^{3n}SiR^{44-n}$ (R^3 is a 1-8C substituted or unsubstituted hydrocarbon group; R^4 is a 1-4C alkoxy or acyloxy group; (n) is 0, 1 or 2) and dissolving the obtained organic silicon compound in water.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

特開平10-81752

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/26	NU J		C 0 8 G 77/26	NU J
C 0 8 L 83/08	L R R		C 0 8 L 83/08	L R R
C 0 9 D 183/08	P M T		C 0 9 D 183/08	P M T
	P M V			P M V

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平9-87521	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 3月21日	(72) 発明者	松村 和之 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-207871	(72) 発明者	亀井 正直 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
(32) 優先日	平8(1996) 7月18日	(74) 代理人	弁理士 小島 隆司 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バインダー組成物及び水系コーティング剤

(57) 【要約】

【解決手段】 下記一般式(1)



(式中、 R^1 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^2 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 Y は窒素含有有機基であり、 m は0又は1である。)で表される窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物100重量部と、下記一般式(2)



(式中、 R^3 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^4 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 n は0、1又は2である。)で表される加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物5～200重量部とを加水分解することによって得られる有機ケイ素化合物を水に溶解してなることを特徴とするバインダー組成物。

【効果】 本発明のバインダー組成物及びこれをバインダー成分とする水系コーティング剤は、保存安定性も高く、特にそれらがアルカリ性を示す場合でも安定に存在

し、更には耐水性、耐熱性、耐候性等の諸性能を付与することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

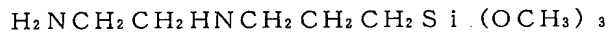


(式中、 R^1 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^2 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 Y は窒素含有有機基であり、 m は0又は1である。)で表される窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物100重量部と、下記一般式(2)

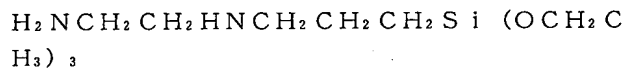


(式中、 R^3 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^4 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 n は0、1又は2である。)で表される加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物5～200重量部とを加水分解することによって得られる有機ケイ素化合物を水に溶解してなることを特徴とするバインダー組成物。

【請求項2】 加水分解性シラン(A)が



又は



であることを特徴とする請求項1記載のバインダー組成物。

【請求項3】 式(2)の加水分解性シランが $n=0$ のものである請求項1又は2記載のバインダー組成物。

【請求項4】 加水分解性シラン(B)が



又は



であることを特徴とする請求項3記載のバインダー組成物。

【請求項5】 請求項1乃至4記載のバインダー組成物をバインダー成分とする水系コーティング剤。

【請求項6】 更に水分散性又は水溶性の紫外線吸収能を有する化合物を含む請求項5記載の水系コーティング剤。

【請求項7】 紫外線吸収能を有する化合物が、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸アルカリ金属塩である請求項6記載の水系コーティング剤。

【請求項8】 紫外線吸収能を有する化合物が、チタン、セリウム又は亜鉛を含有する微粒子状無機化合物である請求項6記載の水系コーティング剤。

【請求項9】 紫外線吸収能を有する化合物が、紫外線吸収性基含有アクリル共重合体である請求項6記載の水系コーティング剤。

【請求項10】 請求項5乃至9のいずれか1項記載の水系コーティング剤のコーティング膜が表面に形成された物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系コーティング剤などに添加することにより、耐水性、耐候性、耐熱性を付与することができ、更にはアルカリ性領域でも安定して使用することができるバインダー組成物及びこのバインダー組成物をバインダー成分とする水系コーティング剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、環境保全に対する社会的要請の高まりから、溶剤系の塗料、コーティング剤などを水系化する動きが活発である。水系化することにより安全に作業でき、揮発による大気汚染や爆発、火災の心配がない等の多くのメリットがある。

【0003】しかし、希釈剤の大部分が水であるため、これらに耐水性、耐熱性、耐候性を付与させるための添加剤は、水に溶解することが必須となる。添加剤としてよく使用されるものにシリコン化合物があり、溶剤系では優れた耐水性、耐熱性、耐候性を付与することができるが、一般的に水中で安定なものはあまりなく、あっても弱酸性下でやや安定性がある程度であり、系がアルカリ性に傾くと安定性を失ってしまうものがほとんどであった。

【0004】このような点から、特開平6-279678号公報には、水系表面処理組成物が提案されている。これはアミノトリアルコキシシランとそのアミノ基と反応する有機化合物を反応させ加水分解させたもの、或いはそれとテトラアルコキシシランのような有機金属化合物を更に反応させたものを主成分とする水溶液処理剤である。しかし、この方法では、水溶性に大きく関与するアミノ基が有機基と反応しているため主剤の水溶性が乏しい。また、それをカバーするため、その処理液に安定剤として陰イオン界面活性剤を加えているが、バインダーとして使用する場合、このようなものが入っていると、耐水性や耐熱性などの諸特性が悪化する場合がある。また、この処理液の長期保存安定性はあまりよくなく、かつアルカリ性領域では不安定であるため、バインダーとしては好適に使用できないという問題点があった。

【0005】また、シリコン化合物を屋外で使用する場合、通常シリコン化合物単独では太陽光を遮断、吸収することができないため、シリコン化合物をコーティングした基材表面の変色、劣化を防止し難い。

【0006】このため、米国特許第4395461号では、最初に基板の表面を加水分解されたシリル化有機紫外線吸収剤溶液で処理し、次いでその処理面上に硬化可能なシリコンハードコート組成物を適用することで耐候性改善方法を提案している。しかし、この方法では有機溶媒を使用することに加え、2層コートする必要がある

り、作業性が悪い。また、特開平7-291667号公報では、シリコン系プライマーコーティング液に紫外線吸収剤を共存させ、基材の表面を処理し、更にその上にシリコン系ハードコート剤でトップコートすることで耐候性、耐久性に優れることを開示している。しかし、この方法も有機溶剤を使用し、2層コートのため作業性が悪い。更に、特公平7-35485号公報では、アルコキシシランとヒドロキシ基含有有機紫外線吸収剤との加水分解によるアルコール/水ベースの耐紫外線被覆材を開示している。しかし、この方法では有機紫外線吸収剤はSiOC型で結合しており、加水分解され易く、耐久性に欠けてしまうなどの問題があった。

【0007】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、水系コーティング剤などに対して、効果的に耐水性、耐候性、耐熱性などの諸性能を付与させることが可能であり、かつ系内がアルカリ性領域でも安定なバインダー組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、このバインダー組成物をバインダー成分とする水系コーティング剤、特にこれに水分散性又は水溶性の紫外線吸収能を有する化合物を配合することにより、紫外線吸収効果を与えた水系コーティング剤を提供することを他の目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに、下記一般式(1)



(式中、 R^1 は炭素数1~8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^2 は炭素数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基、Yは窒素含有有機基であり、mは0又は1である。)で表される窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物100重量部と、下記一般式(2)



(式中、 R^3 は炭素数1~8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^4 は炭素数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基、nは0、1又は2である。)で表される加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物5~200重量部との混合物を水中或いは加水分解に必要である以上の水を含む有機溶剤中で加水分解するという非常にシンプルな方法により、水溶液中で安定であり、特にアルカリ性水溶液中でも安定で、かつ水系コーティング剤などに添加することにより、耐水性、耐熱性、耐候性を付与することが可能なバインダー組成物を見出した。

【0009】また、このバインダー組成物をバインダー成分とする水系コーティング剤、特に紫外線吸収能を有する化合物を配合した水系コーティング剤は、水系で利用できるため、毒性、大気汚染の心配もなく、室温硬化

可能であり、また長期保存安定性も良好で、更には本コーティング剤で表面処理した基材には耐熱性、耐水性、耐候性を付与することができる保護被膜を形成することが可能であり、紫外線による基材の変退色、劣化を防止することのできる被膜を形成できることを見出し、本発明をなすに至った。

【0010】従って、本発明は、上記式(1)の窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物100重量部と、上記式(2)の加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物5~200重量部とを加水分解することによって得られる有機ケイ素化合物を水に溶解してなることを特徴とするバインダー組成物を提供する。また、本発明は、上記バインダー組成物をバインダー成分とする水系コーティング剤、更に水分散性又は水溶性の紫外線吸収能を有する化合物を含む水系コーティング剤、並びに該コーティング剤のコーティング膜を表面に形成した物品を提供する。

【0011】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のバインダー組成物を得るために用いる窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)は、系を水溶性にするために用いられる成分であり、下記一般式(1)で表されるもので、目的とするバインダー組成物の主剤である有機ケイ素化合物に水溶性を付与させるために、その1種又は2種以上を適宜選定して用いられる。また、その部分加水分解物を用いることもできる。



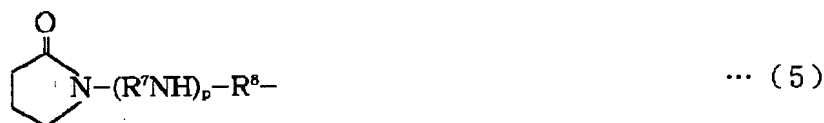
【0012】ここで、 R^1 は炭素数1~8の窒素原子を含まない置換又は非置換の一価炭化水素基であり、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラールキル基などや、これらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子などで置換した例えばハロゲン化アルキル基などが挙げられる。具体的には、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_{13}$ などが例示される。

【0013】また、 R^2 は炭素数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、具体的には、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH_2CH_3$ 、 $-OCH(CH_3)_2$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-OCH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-OC(CH_3)_3$ 、 $-OCOCH_3$ 、 $-OCOCH_2CH_3$ などが例示されるが、中でも $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ が好ましい。

【0014】Yは窒素含有有機基であり、例えば下記式(3)~(6)で示されるものが挙げられる。

【0015】

【化1】



(式中、 R^5 , R^6 , $\text{R}^9 \sim \text{R}^{13}$ は水素原子又は炭素数1～8の一価炭化水素基で、 R^5 と R^6 、 R^9 と R^{10} と R^{11} 、 R^{12} と R^{13} は互いに同一であっても異なってもよい。 R はハロゲン原子を示す。 R^7 , R^8 は炭素数1～8の二価炭化水素基で、 R^7 と R^8 は互いに同一であっても異なってもよい。 p は0又は1～3の整数である。)

【0016】なお、炭素数1～8の一価炭化水素基は、 R^1 で説明したものと同様である。炭素数1～8の二価炭化水素基としては、アルキレン基などが挙げられる。

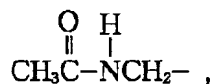
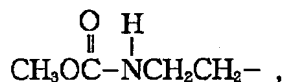
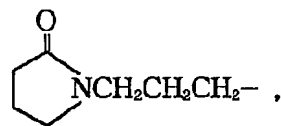
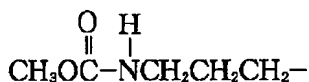
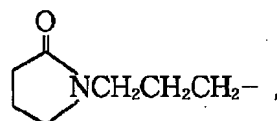
【0017】 Y として具体的には、下記式で示されるものを挙げるができる。 H_2NCH_2- , $\text{H}(\text{CH}_3)$

NCH_2- , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2-$, $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2-$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{C}1^-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{C}1^-(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-)\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

【0018】

【化2】

8

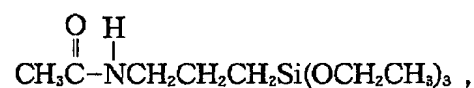
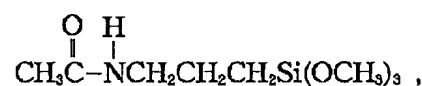
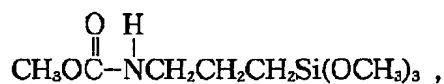
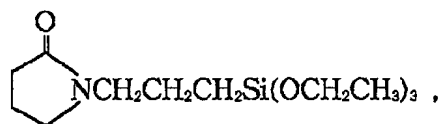
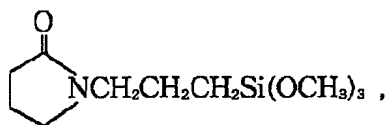

$$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$$


【 0 0 1 9 】 上記式 (1) の窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン (A) としては、下記ものを例示することができる。 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SiCH}_2(\text{OCH}_3)_2$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$, $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{Cl}^-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{Cl}^-(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-)\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Cl}^-(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-)\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

2 -) $\text{N}^+ \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{Si} (\text{OCH}_2 \text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2 \text{NCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$,
 30 $\text{H}_2 \text{NCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{Si} (\text{OCH}_2 \text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2 \text{NCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiCH}_3 (\text{OCH}_3)_2$, $\text{H}_2 \text{NCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiCH}_3 (\text{OCH}_2 \text{CH}_3)_2$, $\text{H}_2 \text{NCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2 \text{NCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{Si} (\text{OCH}_2 \text{CH}_3)_3$, $\text{H}_2 \text{NCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiCH}_3 (\text{OCH}_3)_2$, $\text{H}_2 \text{NCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCH}_2 \text{CH}_2 \text{HNCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiCH}_3 (\text{OCH}_2 \text{CH}_3)_2$.

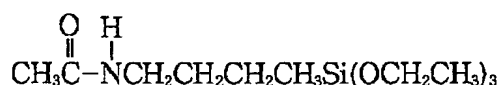
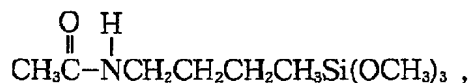
40 【0 0 2 0】
【化3】

50



【0 0 2 1】

【化4】



【0022】これらの中で特に好ましくは、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ であり、これらの部分加水分解物を用いてもよい。

【0023】一方、上記加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物と混合して用いられる加水分解性シラン(B)は、下記一般式(2)で表され、その1種を単独で又は2種以上を組み合わせることで用いることができ、その部分加水分解物を使用してもよい。

$$10 \quad R^3_{\text{д}} S \text{ и } R^4_{4-n} \quad \dots (2)$$

【0024】ここで、 R^3 は炭素数1～8の窒素原子を含まない置換又は非置換の一価炭化水素基であり、上記 R^1 で説明したものと同様である。具体的には、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_{13}$ などが例示される。

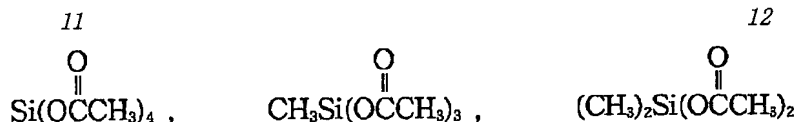
【0025】また、R⁴は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、具体的には、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$ などが例示されるが、中でも $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ が好ましい。

【0026】なお、 n は0、1又は2である。

【0027】この式(2)の加水分解性シラン(B)としては、下記のを例示することができる。 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$.

【0028】

【化5】



【0029】これらの中で特に好ましくは、 $\text{Si}(\text{OCCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 及びこれらの部分加水分解物である。

【0030】上記窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物に式(2)の加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物を混合して用いる場合、その混合比は、窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物100重量部に対し加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物5~200重量部の割合であり、より好ましくは加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物の量が10~150重量部である。この量が200重量部を超えるとアルカリ領域でのアルカリ性が悪化するため好ましくない。

【0031】上記加水分解性シラン(A)、(B)又はそれらの部分加水分解物を用いて加水分解し、本発明の主剤となる有機ケイ素化合物を得る場合、溶媒は主として水を使用するが、必要に応じて、水と溶解する有機溶媒であるアルコール、エステル、ケトン、グリコール類を水に添加する形で用いることができる。有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、アセト酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、グリセリン、ジエチレングリコール等のグリコール類などを挙げることができる。

【0032】溶媒の量は原料シラン100重量部に対して400~5000重量部が好ましい。更に好ましくは1000~3000重量部である。溶媒の量が400重量部より少ないと反応が進行しすぎ、系が均一にならない場合がある。また液の保存安定性も悪くなる場合がある。一方、5000重量部より多いと経済的に不利な場合が生じる。

【0033】また、溶媒中の水の量は、水/原料シランのモル比率で5~50が好ましい。このモル比率が5より少ないと加水分解が完全に進行しにくく、液の安定性が悪化する場合がある。一方、50を超えると経済的に不利な場合が生じる。

【0034】反応方法としては、(1)混合シランを水中或いは加水分解に必要である以上の量の水を含む有機溶剤中に滴下する方法、(2)混合シラン或いは有機溶剤含有混合シラン中に水を滴下する方法、(3)加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物を水中或いは加水分解に必要である以上の量の水を含む有機溶剤中に滴下し、その後、窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物を滴下する方法、(4)窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シ

ラン(A)又はその部分加水分解物を水中或いは加水分解に必要である以上の量の水を含む有機溶剤中に滴下し、その後、加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物を滴下する方法などが挙げられるが、バインダー組成物の安定性の点から、特に(1)の反応方法が好ましい。

10 【0035】なお、得られた有機ケイ素化合物は水溶液の形で得られるが、必要に応じて、更に水を加えたり、除去したりして、有機ケイ素化合物100重量部に対して水10~2000重量部、好ましくは10~1000重量部の比率に調整することにより、水系バインダー組成物を形成することができる。この場合、水の量が10重量部より少ないと有機ケイ素化合物自体の保存安定性が悪化する場合がある。また、2000重量部より多いとバインダー組成物を加える量が多くなってしまい、コスト的に好ましくない。

20 【0036】このようにして得られた水系バインダー組成物は保存安定性も高く、特にアルカリ性領域にある水系のコーティング剤などに添加剤として加えても安定に存在することができ、更には耐水性、耐熱性、耐候性等の諸性能を付与することが可能である。

【0037】本発明に係る水系コーティング剤は、上記バインダー組成物をバインダー成分とするものである。この場合、このコーティング剤は、上記水溶性有機ケイ素化合物100重量部に対して水100~5000重量部を含む。

30 【0038】このコーティング剤は、各種物品にコーティングして、耐水性、耐熱性、耐候性等の性能を付与することができ、これは塗料組成物等として利用することができるが、この場合、このコーティング剤に水分散性又は水溶性の紫外線吸収能を有する化合物を添加して、紫外線遮蔽用水系コーティング剤とすることが好適である。

40 【0039】ここで、紫外線遮蔽能を有する化合物としては、水分散性或いは水溶性であって、400nm以下の波長領域で光線の吸収能があり、しかも上記有機ケイ素化合物と相溶可能なものならばいかなるものでも使用可能である。具体的には、水分散性の紫外線吸収能を有する無機化合物として、チタン、セリウム、亜鉛から選ばれる1種以上の原子を含有する微粒子無機酸化物ゾル、或いは複合酸化微粒子ゾルを用いることができ、特に、チタン、セリウムゾルが好ましく、アルカリ性領域でも安定なものが好ましい。更に安定性を向上させる観点からシリカなどで被覆したものでもよい。また、水溶性の紫外線吸収能を有する有機化合物として、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸アルカリ金属塩(例えばナトリウム塩)のようなもの

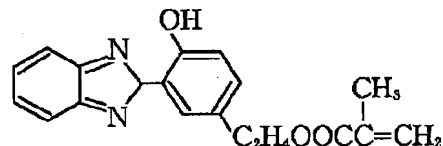
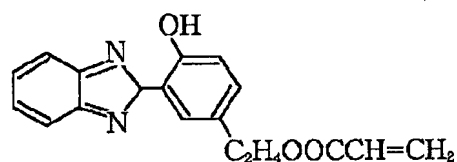
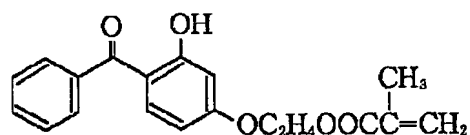
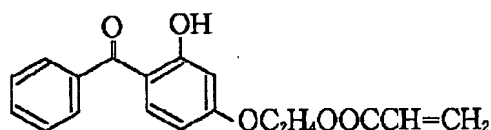
50

が挙げられる。更に、紫外線吸収性基含有アクリル共重合体、具体的にはカルボキシル基を有するビニル重合性モノマー、紫外線吸収性基含有ビニル重合性モノマー、その他のビニル重合性モノマー成分をラジカル共重合して得られる酸価が100~400 KOHmg/gのグラフト共重合体を塩基と反応させることにより得られる水溶性アクリル共重合体が挙げられる。

【0040】この水溶性アクリル共重合体において、カルボキシル基を有するビニル重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられ、使用量は酸価100~400 KOHmg/gの範囲になる量であり、全重合性モノマー100重量部に対して10~50重量部が好ましい。酸価が100 KOHmg/g未満では、塩基との中和後水溶化できず、400 KOHmg/gを超えると耐水性が劣ったり、増粘し作業性が悪くなってしまう。紫外線吸収性基含有ビニル重合性モノマーとしては、下記に示すようなベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0041】

【化6】



【0042】上記紫外線吸収性基含有ビニル重合性モノマーの使用量としては全重合性モノマー100重量部に対し10~40重量部が好ましい。10重量部未満では紫外線吸収能力が低下してしまい、40重量部を超えると塩基との中和後、水溶化できない。

【0043】その他のビニル重合性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチ

ル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ポリアルキレングリコール、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル等の(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族化合物、酢酸ビニル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン等が挙げられる。使用量としては、全重合性モノマー100重量部に対して10~50重量部が好ましい。

【0044】共重合体を得るためのラジカル重合は、ラジカル重合開始剤を用いる方法等、公知の方法を使用でき、分子量調整が容易な有機溶媒を用いる溶液重合が好ましい。溶液重合に用いる溶媒としては、アセトン、メチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド等の溶媒であり、塩基との中和反応後、有機溶媒の除去工程が必要なため、水と混和し易い低沸点のアルコール或いはアセトンが好ましい。

【0045】ラジカル重合開始剤としては、一般的に公知な2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン等のパーオキシケタール、クメンヒドロキシパーオキシド等のハイドロパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド、及び2,2-アゾビスブチロニトリル等のアゾ系化合物等が挙げられる。また、分子量、粘度調整のため連鎖移動剤を使用することができ、例えばメルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-プロパンチオール、1-ブタンチオール等が挙げられる。

【0046】ラジカル重合の温度は、50~150℃程度で、好ましくは50~100℃である。また、重合時間は3~30時間程度であり、好ましくは5~10時間である。

【0047】このようにして得られた共重合体溶液に塩基を添加して、カルボキシル基の1部ないし全部を中和して水溶性共重合体を得る。用いる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩基、

アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジエチルアミン、モノエタノールアミン等の1級、2級或いは3級アミン化合物、または、ピリジン、ピペリジン等の複素環化合物等である。塩基としての使用量は、カルボキシル基に対して0.4モル以上であり、これ未満では共重合体を水溶化できない。

【0048】上記水分散性或いは水溶性の紫外線吸収能を有する化合物の使用量は、上記水溶性有機ケイ素化合物100重量部に対し10~300重量部であり、好ましくは50~200重量部である。10重量部未満では紫外線吸収能力がなく、300重量部を超えると成膜後の耐水性が低下してしまう場合がある。

【0049】なお、上述したように、水の配合量は100~5000重量部であり、好ましくは500~2000重量部である。100重量部未満ではコーティング剤の保存安定性が悪くなってしまい、5000重量部を超えると成膜後の膜厚が薄くなり、耐熱性が低下してしまう場合がある。

【0050】本発明コーティング剤には、更に必要に応じて酸化防止剤、帯電防止剤、消泡剤、レベリング剤等を添加してもよい。

【0051】塗工方式は、スプレー、刷毛塗り、ロールコーター、バーコーター等の一般的な塗工方式により塗工可能である。

【0052】本発明のコーティング剤の対象となる被塗工物としては、ゴム、プラスチック部品、プラスチックフィルム等のプラスチック、金属、セラミック、ガラス、木材、紙、印刷物等である。

【0053】

【実施例】以下、合成例及び実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0054】〔合成例1〕水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応器に入れ、攪拌混合した。ここに $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 44.4g(0.2mol)及び $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 15.2g(0.1mol)を混合したものを室温で10分間かけて滴下したところ、25℃から56℃に内温が上昇した。更にオイルバスにて60~70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、水系バインダー組成物を137g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は27.3%であった。

【0055】〔合成例2〕水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応器に入れ、攪拌混合した。ここに $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_5$ 55.6g(0.25mol)及び $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 7.6g

(0.05mol)を混合したものを室温で10分間かけて滴下したところ、27℃から51℃に内温が上昇した。更にオイルバスにて60~70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、水系バインダー組成物を132g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は31.1%であった。

【0056】〔合成例3〕水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応器に入れ、攪拌混合した。ここに $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 33.3g(0.15mol)及び $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 22.8g(0.15mol)を混合したものを室温で10分間かけて滴下したところ、25℃から53℃に内温が上昇した。更にオイルバスにて60~70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、水系バインダー組成物を117g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は27.5%であった。

【0057】〔合成例4〕水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応器に入れ、攪拌混合した。ここに $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 53.1g(0.2mol)及び $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 15.2g(0.1mol)を混合したものを室温で10分間かけて滴下したところ、28℃から55℃に内温が上昇した。更にオイルバスにて60~70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、水系バインダー組成物を152g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は29.2%であった。

【0058】〔合成例5〕水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応器に入れ、攪拌混合した。ここに $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 44.4g(0.2mol)及び $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 13.6g(0.1mol)を混合したものを室温で10分間かけて滴下したところ、26℃から44℃に内温が上昇した。更にオイルバスにて60~70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、水系バインダー組成物を153g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は25.0%であった。

【0059】〔合成例6〕 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 100g(0.45mol)及び $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 34.2g(0.23mol)を

攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応器に入れ、攪拌混合した。ここに水50.4g(2.8mol)を室温で滴下したところ、23℃から73℃に内温が上昇した。更にそのまま1時間攪拌することにより、水系バインダー組成物を181g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は45.7%であった。

【0060】〔合成例7〕水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応器に入れ、攪拌混合した。ここに $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 44.4g(0.2mol)を室温で10分間かけて滴下したところ、25℃から54℃に内温が上昇した。このまま30分間攪拌混合した後、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 15.2g(0.1mol)を更に滴下した。滴下後、オイルバスにて60~70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、水系バインダー組成物を136g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は27.7%であった。

【0061】〔合成例8〕水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応器に入れ、攪拌混合した。ここに $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 66.6g(0.3mol)を室温で10分間かけて滴下したところ、27℃から50℃に内温が上昇した。更にオイルバスにて60~70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、水系バインダー組成物を155.2g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は30.4%であった。

【0062】〔合成例9〕 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 100g(0.45mol)を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応

器に入れ、攪拌した。ここに水12.2g(0.68mol)を8分間で滴下したところ、22℃から71℃に内温が上昇した。更にそのまま1時間攪拌することにより、有機ケイ素化合物を得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は56.6%であった。この溶液は3ヶ月で増粘、ゲル化した。

【0063】〔実施例1~7〕上記合成例1~7で得られたバインダー組成物を水で希釈し、有機ケイ素化合物成分で5重量%、10重量%、20重量%濃度のコーティング剤を得た。このコーティング剤の室温での安定性を観察した。その結果、いずれのものも安定であった。

【0064】また、このコーティング剤を紙に塗布し、室温で風乾後、耐水性、耐熱性、耐候性を測定した。この場合、これらの特性を評価するため、上記コーティング剤に東京化成株式会社製のクロラゾールブラック、アシッドイエロー23を用いて、それぞれ4%濃度で加え(コーティング剤のpHはそれぞれ9.3、8.0)、耐水性は上記コーティング膜上に水滴を落とし、紙にじみなどの汚染状態を観察した。耐熱性は塗布した紙を150℃の恒温乾燥器に10分間入れ、変退色を観察した。耐候性は塗布した紙をポリエチレン袋に入れ、屋外で日光に1ヶ月暴露して変退色を観察した。その結果をクロラゾールブラックは表1に、アシッドイエロー23は表2に示す。

【0065】〔比較例1~3〕バインダー未添加の染料水溶液及び上記合成例8、合成例9で得られた有機ケイ素化合物成分を用いて実施例と同様の操作を行った。その結果をクロラゾールブラックは表1に、アシッドイエロー23は表2に併記する。なお、比較例3のものの安定性は1ヶ月であったが、比較例2のものは安定であった。

【0066】

【表1】

		バインダー 組成物	添加量 (重量%)	耐水性	耐熱性	耐候性
実 施 例	1	合成例1	5	○	○	○
			10	○	○	○
			20	○	○	○
	2	合成例2	5	○	○	△
			10	○	○	○
			20	○	○	○
	3	合成例3	5	○	○	○
			10	○	○	○
			20	○	○	○
	4	合成例4	5	△	△～○	△～○
			10	○	○	○
			20	○	○	○
	5	合成例5	5	△～○	△～○	△
			10	○	○	○
			20	○	○	○
	6	合成例6	5	△	△～○	△～○
			10	○	○	○
			20	○	○	○
	7	合成例7	5	○	△～○	△
			10	○	○	○
			20	○	○	○
比 較 例	1	—	—	×	×	×
	2	合成例8	5	×～△	×～△	×～△
			10	△	×～△	△
			20	△	×～△	△
	3	合成例9	5	×	×	×～△
			10	×～△	△	△
			20	△	△	△

○：変退色、汚染なし。
 △：やや変退色、汚染なし。
 ×：変退色、汚染あり。

【0067】

【表2】

		バインダー 組成物	添加量 (重量%)	耐水性	耐熱性	耐候性
実 施 例	1	合成例1	5	○	○	○
			10	○	○	○
			20	○	○	○
	2	合成例2	5	○	○	○
			10	○	○	○
			20	○	○	○
	3	合成例3	5	○	○	△
			10	○	○	○
			20	○	○	○
	4	合成例4	5	△	○	△
			10	○	○	○
			20	○	○	○
	5	合成例5	5	○	○	△
			10	○	○	○
			20	○	○	○
	6	合成例6	5	△	△～○	△～○
			10	○	○	○
			20	○	○	○
	7	合成例7	5	○	△～○	△
			10	○	○	○
			20	○	○	○
比 較 例	1	—	—	×	×	×
	2	合成例8	5	×～△	×～△	×～△
			10	△	×～△	△
			20	△	△	△
	3	合成例9	5	×	×	×
			10	△	×	×～△
			20	△	△	△

○：変退色、汚染なし。

△：やや変退色、汚染なし。

×：変退色、汚染あり。

【0068】〔参考例1〕攪拌機、温度計及び冷却器を備えた500mlの反応器にアクリル酸15g、メタクリル酸メチル20g、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(大塚化学(株)、商品名RUNA-93)15g、アセトン100gを窒素雰囲気下で混合した。ここに、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5gを添加し、アセトン還流下で10時間反応し、酸価230KOHmg/gのアクリル共重合体を合成した。この反応液に5%アンモニア水溶液75gを徐々に加えた。更に、水100gを加え、減圧下、温度60℃でアセトンを留去し、220g(不揮発分23%)の淡黄色透明な紫外線吸収性基含有アクリル共重合体溶液を得た。

【0069】〔参考例2〕攪拌機、温度計及び冷却器を備えた500mlの反応器にメタクリル酸15g、アクリル酸ブチル27.5g、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(大塚化学(株)、商品名RUNA-93)7.5g、イソプロピルアルコール100gを窒素雰囲気下で混合した。ここに、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5gを添加し、イソプロピルアルコール還流下で10時間反応し、酸価190KOHmg/

gのアクリル共重合体を合成した。この反応液にトリエチルアミン18gを徐々に加えた。更に、水180gを加え、減圧下、温度60℃でイソプロピルアルコールを留去し、235g(不揮発分20%)の淡黄色透明な紫外線吸収性基含有アクリル共重合体溶液を得た。

【0070】〔実施例8～22、比較例4～12〕水溶性有機ケイ素化合物として合成例1,3,5のもの、水溶性或いは水分散性紫外線吸収化合物として2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸ソーダ(湘南化学、ASL-24S)、酸化チタンゾル(10%水溶液)、酸化セリウムゾル(10%水溶液)及び参考例1,2のアクリル酸共重合体を配合したコーティング液をそれぞれ調製した(表3)。

【0071】東京化成株式会社製のクロラゾールブラック、アシッドイエロー23の4%水溶液を調製し、これを筆で紙に塗布し、室温で乾燥後、表3で示されるコーティング液をその表面に塗布し、室温で乾燥後、耐水性、耐熱性、耐候性を測定した。この場合、耐水性はコーティング膜上に水滴を落とし、紙のにじみ状態を観察した。耐熱性は塗布した紙を150℃の乾燥器に入れ、変退色を観察した。耐候性は塗布した紙をポリエチレン袋に入れ、屋外で日光に1ヶ月暴露して変退色を観察し

た。評価方法としては、ブランクと比較して色調の変化の有無及びその度合いにより3段階で行った。結果を表4に示す。

*【0072】

【表3】

*

組成 (重量部)		水溶性有機ケイ素化合物			水溶性或いは水分散性の紫外線吸収能を有する化合物					
		合成例1	合成例3	合成例5	ASL-24S	TiO ₂	CeO ₂	参考例1	参考例2	水
実施例	8	100	—	—	200	—	—	—	—	1000
	9	100	—	—	—	100	—	—	—	1000
	10	100	—	—	—	—	100	—	—	1000
	11	100	—	—	—	—	—	200	—	1000
	12	100	—	—	—	—	—	—	200	1000
	13	—	100	—	100	—	—	—	—	500
	14	—	100	—	—	50	—	—	—	500
	15	—	100	—	—	—	10	—	—	500
	16	—	100	—	—	—	—	50	—	500
	17	—	100	—	—	—	—	—	10	500
	18	—	—	100	300	—	—	—	—	1500
	19	—	—	100	—	300	—	—	—	1500
	20	—	—	100	—	—	300	—	—	1500
	21	—	—	100	—	—	—	100	—	1500
	22	—	—	100	—	—	—	—	100	1500
比較例	4	—	—	—	—	—	—	—	—	1000
	5	—	—	—	100	—	—	—	—	1000
	6	—	—	—	—	100	—	—	—	1000
	7	—	—	—	—	—	—	100	—	1000
	8	100	—	—	—	—	—	—	—	1000
	9	—	100	—	—	—	—	—	—	1000
	10	—	—	100	—	—	—	—	—	1000

比較例4はコーティング液を未塗布

合成例1,3,5及び参考例1,2に示す配合量は固形分換算値

【0073】

【表4】

		クロラゾールブラック			アシッドイエロー23		
		耐水性	耐熱性	耐候性	耐水性	耐熱性	耐候性
実 施 例	8	○	○	○	○	○	○
	9	○	○	○	○	○	○
	10	○	○	○	○	○	○
	11	○	○	○	○	○	○
	12	○	○	○	○	○	○
	13	○	○	○	○	○	○
	14	○	○	○	○	○	○
	15	○	○	○~△	○	○	○~△
	16	○	○	○	○	○	○
	17	○	○	○~△	○	○	○~△
比 較 例	18	○~△	○	○	○~△	○	○
	19	○~△	○	○	○~△	○	○
	20	○~△	○	○	○~△	○	○
	21	○	○	○	○	○	○
	22	○	○	○	○	○	○
	4	×	△	×	×	×	×
	5	×	△	○	×	×	○
	6	×	△	○	×	×	○
	7	△	△	○	△	×	○
	8	○	○	×	○	○	×
例	9	○	○	×	○	○	×
	10	○	○	×	○	○	×

評価基準 ○: 色調に変化なし
 △: 若干変退色している
 ×: 変退色し色調の判別不可能

【0074】

【発明の効果】本発明のバインダー組成物及びこれをバインダー成分とする水系コーティング剤は、保存安定性

も高く、特にそれらがアルカリ性を示す場合でも安定に存在し、更には耐水性、耐熱性、耐候性等の諸性能を付与することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 浅井 光雄
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
 信越化学工業株式会社シリコン電子材料
 技術研究所内

(72)発明者 山谷 正明
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
 信越化学工業株式会社シリコン電子材料
 技術研究所内

(72)発明者 八木橋 不二夫
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
 信越化学工業株式会社シリコン電子材料
 技術研究所内